

亚微米砷化镓气相双层 外延与高阻缓冲层*

王永晨 朱毅敏

(天津电子材料研究所)

提 要

文中叙述了 6Gc、12Gc GaAs FET 所需双层外延材料的制备工艺, 获得了 3—5 μm 厚高阻缓冲层及 0.2—0.3 μm 厚, 浓度 $1.0—1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 迁移率 $4500—4870 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 的有源层。列出了有无缓冲层的电学数据。材料用于制作 FET, 在 6Gc 下噪声系数 2.8dB, 增益 7—9 dB, 在 12Gc 下噪声 3.5 dB 增益 4.0 dB。

文中还提出了采用含有 AsOCl 的 AsCl₃, 来制备高阻缓冲层, 文末进行了简短的讨论。

一、引言

制备 GaAs FET 要求有优质的外延材料。通常要求在掺 Cr GaAs 衬底上, 外延生长一层有源层浓度在 $1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚度在 0.3 μm 附近。对于这种结构常常在衬底与有源层界面处产生异常层^[1], 其形成的原因主要有:

- (1) 外延生长前衬底加热处理中, 引起表面砷耗尽, 引入点缺陷以及附着在衬底上杂质和点缺陷之间的相互作用。
- (2) 外延生长初期, 衬底晶体中存在温度梯度 ΔT , 引起热应力及机械应力作用在上述砷耗尽层上。

由于这个异常层的存在, 使界面处迁移率下降, 使 GaAs FET 的性能变坏。为解决这一问题, 人们试图在生长前气相腐蚀衬底, 这对于 n⁺ 衬底上生长的耿二极管材料是可以的, 但对于高阻衬底, 由于异常层深入衬底内部较深, 气相腐蚀很难除去。人们就采用在有源层与衬底之间加入一个高阻缓冲层的办法。因此, 对 GaAs FET 材料来讲, 半绝缘缓冲层的制备, 就成为相当重要。野崎^[2]等在以 Sn 为杂质掺入 Ga 源的外延工艺中, 采用在 Ga 源与衬底之间引入 HCl, 可使 Sn 的掺杂浓度在 $10^{13}—10^{17}/\text{cm}^3$ 范围内变化。水野^[3,4]指出, 可以利用 CrO₂Cl₂ 由气相外延法制备掺 Cr 的半绝缘 GaAs。可是由于这一方法有大量的氧化铬附着在反应管上等原因, 这对于反复生长有源层是困难的。K. Nakai^[5]等采用掺 Fe 的办法来生长半绝缘层, 但不能排除 Fe 对有源层的影响。生长高阻缓冲层采用 H₂ 系统不如改用惰性气体更有利, 然而往返生长也有困难。

* 1980年8月25日收到。

我们则采用以 H_2 携带，顺序通过高纯 $AsCl_3$ 料源（或是含有 $AsOCl$ 的 $AsCl_3$ 料源）和含有 $SnCl_4$ 的 $AsCl_3$ 料源的工艺，及通过 Ga 源 ($835^\circ C$) 在衬底处 ($805^\circ C$) 连续外延沉积半绝缘层和有源层。利用缩短运输管路，改进反应管几何尺寸，来实现准实变分布。初步制备了供 FET 使用的双层外延材料。

二、实验

图 1 示出了 GaAs 外延生长装置，主要工艺步骤是：

(1) 用于生长高阻缓冲层所需料瓶 A 的配制

将料瓶 A 用高纯 $AsCl_3$ 多次洗涤后，放入约 50ml 的高纯 $AsCl_3$ 。

或者，将预先准备好的 $AsOCl$ 按 10^{-3} 克分子分数放入料瓶 A 中，使之构成高纯 $AsCl_3 + AsOCl$ 混合液。

(2) 用于生长有源层所需料瓶 B 的配制

将无水 $SnCl_4$ 以 1—2 滴，滴入高纯 50ml $AsCl_3$ 中，根据试长有源层的浓度，可稀释，或是再滴入 $SnCl_4$ ，最后由实验中找到能获得有源层浓度为 $1—1.5 \times 10^{17}/cm^3$ 的所需 $SnCl_4$ 配比浓度来。一般为 3×10^{-5} 克分子分数左右。

(3) 双层外延工艺

按常规的 $Ga/AsCl_3/H_2$ 系统的外延工艺，先将 Ga 源用 As 饱和，关闭阀 2、3、4，使 H_2 以 300—360ml/min 的流量全部通过料瓶 A，带入 $AsCl_3$ 经 Ga 源 ($835^\circ C$) 后，直至液 Ga 被 GaAs 壳层覆盖为止。再将抛光好 ($H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$) 的衬底，装入衬底处 ($805^\circ C$)，关闭阀 2、3，调节阀 4、5，进行原位气相腐蚀（或是改变衬底温度 ($850^\circ C$) Ga 源 ($835^\circ C$) 变温气相腐蚀）。随后进行缓冲层生长，气流方向相同于饱和条件，控制生长时间 15 分钟—20 分钟，后即刻关闭阀 1、3、4、5， H_2 以 300—360ml/min 流量全部通过料瓶 B，继续进行有源层生长，控制生长时间 50—135 秒。

(4) 数据的获得与处理

有源层迁移率的测定，采用 Van der Pauw 方法。双层结构在有源层上作好 In 欧姆接触后，化学腐蚀剥离有源层，测缓冲层电阻。保证大于 $5M\Omega$ 下的有源层迁移率才有效，否则因缓冲层电阻不够，则不能采用。

采用长栅晶体管^[6]测定浓度和迁移率沿外延层的分布。

有源层浓度采用双汞探针，常规 $C-V$ 方法。

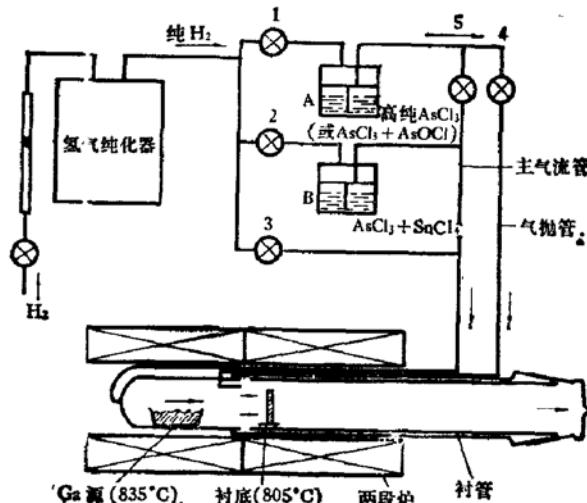


图 1 双层砷化镓气相外延生长装置示意图

三、实验结果

1. 有源层迁移率与载流子浓度的关系

从图中可看出，亚微米厚有高阻缓冲层的有源层电子迁移率（典型样品 9E₀₉₋₄₀, 4870 cm²/V·sec. 相应浓度 $1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 厚 $0.4\mu\text{m}$ ）要比无缓冲层的有源层迁移率（3000 cm²/V·sec. 浓度 $1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ）高许多，在低温下（77K），结果就更明显。有缓冲层时 $\mu_{77\text{K}}$ 可达 6000—10000 cm²/V·sec 而无缓冲层时 $\mu_{77\text{K}}$ 几乎没有多大提高。比较我们以前的工作，在浓度 $10^{17}/\text{cm}^3$ 下，厚层（5 μm）的迁移率，也有明显的提高，这表明缓冲层抑制衬底 Cr 的影响，使有源层几乎不含 Cr^[7]。

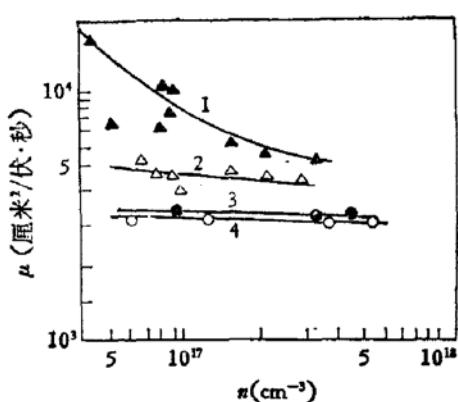


图 2 有源层迁移率与载流子浓度关系

- 1. 77K 有缓冲层 2. 300K 有缓冲层
- 3. 77K 无缓冲层 4. 300K 无缓冲层

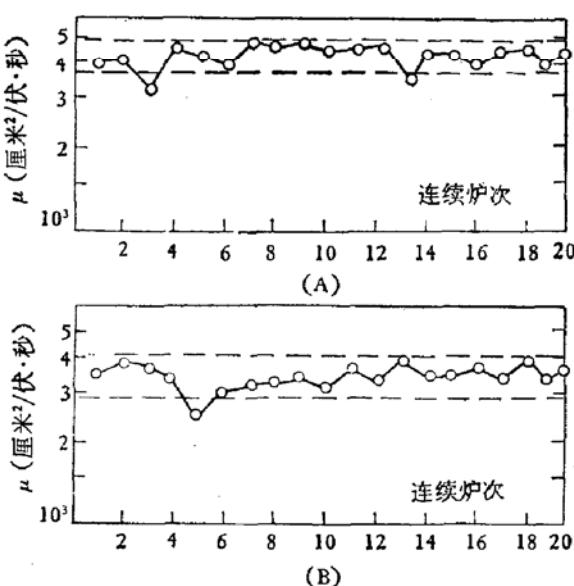


图 3 不同批号的 AsCl₃ 与有源层迁移率的关系

- (A) 8E₀₁ 批次
- (B) 9E₀₃ 批次

(1) AsCl₃ 质量优劣对有源层迁移率的影响

在相同的工艺条件下，采用（100）衬底不同批号的两批 AsCl₃ 生长了双层材料。图 3 示出了 AsCl₃ 质量的优劣对有源层迁移率的影响。

8E₀₁ 批次，此材料试长结果，有源层迁移率平均都较高，故我们认为此批号 AsCl₃ 质量较好。8E₀₁₋₁₈ μ 为 $4490\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. n 为 $8.86 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ $0.3 \sim 0.4\mu\text{m}$ 厚，8E_{01-20A} μ 为 $4720\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. n 为 $1.15 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $0.3\mu\text{m}$ 厚。其中 8E₀₁₋₁₈ 已于 1978 年 6 月制得 GaAs FET 在 6GC 下 N_F （噪声系数） $\sim 2.9\text{dB}$ 、增益 $7\text{--}8\text{dB}$ 。

9E₀₃ 批次制出材料，有源层迁移率都较低，故称之为质量差的。

(2) 有源层浓度与迁移率沿外延层深度分布

从图 4 中 8E₀₆₋₆₀ 浓度分布可以看出，有源层浓度分布还是均匀的。接近过渡区稍有上升，这恰恰是器件所需要的。浓度过渡区下降一个数量级。第 I 区 ($10^{17} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$) 宽度仅为：

$$0.25\mu\text{m} - 0.21\mu\text{m} = 0.04\mu\text{m} = 400\text{\AA}$$

浓度降低二个数量级第 II 区宽度为：

$$0.34\mu\text{m} - 0.25\mu\text{m} = 0.09\mu\text{m} = 900\text{\AA}$$

这种分布是能够制出好的器件，该材料已制出 6GC 下 $N_{F3} \sim 4\text{dB}$ ，增益 6—8dB 的 FET。

从图 4 中可看出， $9E_{08-07}$ 的迁移率分布也是均匀的，基本在 $4500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 附近，而且在界面处不下降，且有所增高。

2. 高阻缓冲层的性质

作为制作 GaAs FET 材料的缓冲层，要求高电阻率，否则不能使用，当采用高纯 AsCl_3 和掺 AsOCl 的 AsCl_3 ，均能获得高阻缓冲层。用高纯 AsCl_3 料源制备的缓冲层，在同一周期内，缓冲层电阻率满足要求的数量较少，工艺重复性差，少数材料能满足 FET 的隔离电阻大于 $1M\Omega$ 的要求。我们将具有两种条件下生长的缓冲层，制作方形规则样品，作好 In 欧姆接触后，剥离有源层，测出了缓冲层的厚度和电阻率值，如表 1 所示。

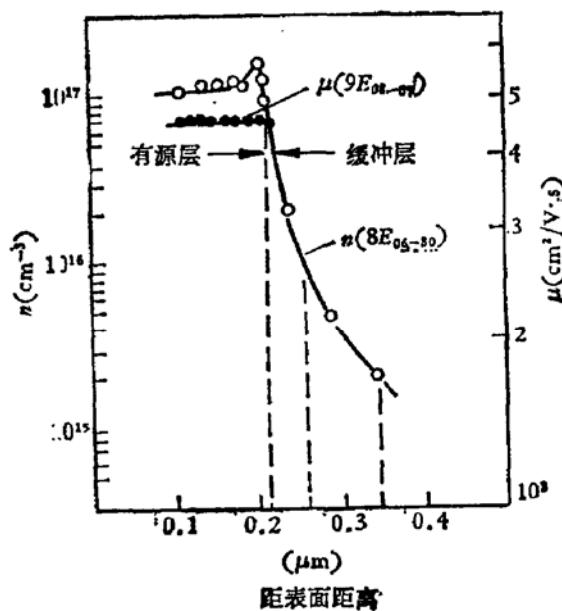


图 4 有源层浓度和迁移率与外延层深度关系

表 1

高纯 AsCl_3			掺 AsOCl 的 AsCl_3 (2.0×10^{-3} 克分子分数)		
编 号	层厚 (μm)	$\rho(\Omega\text{cm})$	编 号	层厚 (μm)	$\rho(\Omega\text{cm})$
$8E_{01-06}$	4.2	7×10^2	$9E_{09-54}$	4.2	1.38×10^5
$8E_{01-07}$	4.5	2×10^{-1}	$9E_{10-04}$	4.8	6.85×10^4
$8E_{01-08}$	4.0	6×10^{-1}	$9E_{10-05}$	3.6	1.77×10^5
$8E_{01-10}$	3.0	2.5×10^3	$9E_{10-16}$	4.2	1.61×10^4
平 均		8.2×10^2	平 均		9.7×10^4

从表 1 中看出含 AsOCl 的高阻缓冲层，满足要求的较多些。

3. GaAs FET 的应用

采用此工艺材料，制作了 6GC、8GC、12GC 的 GaAs FET。图 5、6 示出了 GaAs FET 结构和直流特性曲线。从照片可看出器件静态特性曲线无回线，或者仅有较小的回线。从表 2 中看出在高频下，器件小讯号跨导大，噪声系数小，增益较高。

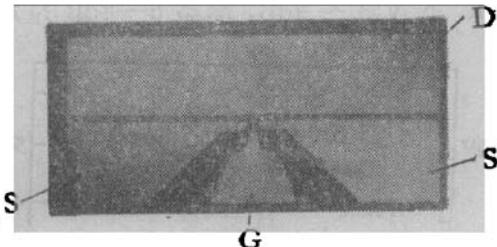


图 5 GaAs FET 结构图
(栅长 $1.5\mu\text{m}$, 栅宽 $350\mu\text{m}$)

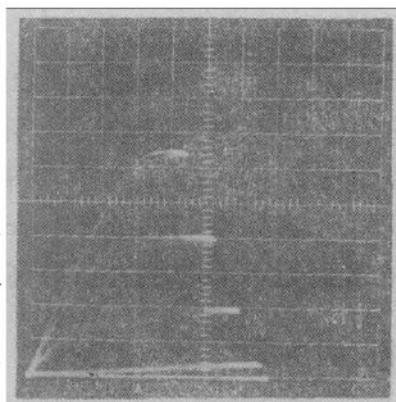


图 6 GaAs FET 静态特性曲线
(x 轴 0.5 伏/格, y 轴 5 毫安/格 栅压 0.5 伏/格)

表 2

频 率 范 围	6GC	8GC	12GC
样品编号	8E ₀₁₋₁₈ 8E ₀₆₋₃₇ 8E ₀₆₋₁₁₂ 8E ₁₀₋₄₀ 8E ₁₁₋₂₂ 8E ₁₁₋₁₁₀	9E ₀₉₋₂₂ 9E ₀₃₋₁₉	9E ₀₃₋₁₆
噪声系数 (dB)	2.8	3.5	3.5
增益 (dB)	7~9	7	4.0
制作时间	1978年	1979年	1979年

四、讨 论

亚微米厚的双层材料,关键在于缓冲层的质量和有源层迁移率的分布,我们采用高纯 AsCl_3 或掺 AsOCl 的 AsCl_3 制成的材料,缓冲层能满足器件使用,考虑是由于氧的作用和衬底中 Cr 的外扩散形成的高阻层。这缓冲层可分为两部分,接近衬底附近($1\mu\text{m}$ 附近)衬底中 Cr 的影响较大,而在接近有源层区域中,氧的影响较大。这可由剥离缓冲层后,用离子探针分析缓冲层中接近有源层处的氧含量的结果来证实。

表 3 给出了六个样品氧的相对含量。1、2、3、4 四个样品为高纯 AsCl_3 生长的缓冲层,1、2 号样品氧含量较低,缓冲层电阻率(1 号电阻率 $0.2\Omega\text{cm}$)不够高,制不出合格的 FET。但 3、4 号样品缓冲层氧含量较高,能够制出 6GC 和 12GC FET。5、6 号样品则是采用掺 AsOCl 的 AsCl_3 来制备的缓冲层(缓冲层电阻率较高,6 号为 $1.77 \times 10^5\Omega\text{cm}$)则缓冲层氧含量较高,进一步说明缓冲层合乎要求的是氧的行为所致。

氧的带入,可由携带气体 H_2 中引入和由 AsOCl 中引入。在我们的生长条件下,沉积温度 805°C ,相当高,引起沉积区生长 Ga/As 较高,就容易形成 V_{As} (砷空位)和 O_{As} (氧占砷位),这样就有可能形成 $[\text{O}_{\text{As}} \cdot \text{V}_{\text{As}}]$ 络合物^[8],出现较多的深受主 N_{AA} ,材料达到高阻。另外由于氧的掺入,会降低硅的活性^[9],减少了硅的沾污,从而造成了电活性杂质的减少。这也是获得高阻的一个原因。

关于工艺中 SnCl_4 经过饱和好的 Ga 源不存在 Sn 的残留效应问题,这似乎是不可

表 3

样 品 编 号	相对离子流强度 $I_{16}O^+ / I_{75}As^+$			
	第 1 点	第 2 点	第 3 点	平 均
1 8E ₀₁₋₀₇	0.023	0.021	0.022	0.022
2 8E ₀₁₋₄₀	0.029	0.020	0.025	0.027
3 8E ₀₆₋₂₀	0.15	0.14	0.14	0.14
4 9E ₀₃₋₁₆	0.018	0.28	0.15	0.15
5 9E ₀₅₋₃₀	0.25	0.091	0.29	0.18
9 9E ₁₀₋₀₅	0.032	0.18	0.43	0.213

能的，但是它又被往返生长高阻缓冲层能够重复所证实。这可解释为当 Ga 源饱和好后，在高温下有稳定的气相组分，Ga 源主要起运输状态，不吸食原料和杂质，仅在反应室 H₂ 系统内强迫运输，因此 Sn 杂质不被吸收 Ga 源内。这还可以由 SnCl₄ 经过饱和好的 Ga 源时存在 Sn 的残留效应来证实。即当采用掺 SnCl₄ 的 AsCl₃ 料来饱和时，再由纯 AsCl₃ 料来生长外延层，则外延层的浓度很高， $n \approx 10^{16} \sim 10^{17}/cm^3$ ，即液体 Ga 源在饱和时，除了吸收 As 外，也吸收 Sn 杂质，故在外延生长时就释放了杂质。

在本文整理中河北半导体所及时地给了我们制管数据和有关的测试数据，上海标准计量局提供了离子探针数据，以及对我所有关同志的支持，表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hiroyuki Kasano, *J. Appl Phys.*, **47**, 2882 (1976).
- [2] T. Nozaki, M. Ogawa and H. Watanabe, *1974 Inst. Phys. Conf. Ser.*, **24**, 46 (1975).
- [3] O. Mizuno, S. Kikuchi and Y. seki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 229 (1974).
- [4] Y. Kato et al., *J. Crystal Growth*, **47**, 12 (1979).
- [5] K. Nakai, K. Kitahara, A. Shibatomi and S. Ohkawa, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1635 (1977).
- [6] 张友渝, 半导体学报, **1**, 65 (1980).
- [7] B. T. Debney and P. R. Jay, *Solid-state Electronics*, **23**, 773 (1980).
- [8] 王占国, “一九七七年砷化镓及 III-V 族化合物半导体材料会议文集”, p. 23.
- [9] H. Bruch, L. Palm, F. Ponse, P. Balk, *Electronic Letters*, **15**, 246 (1979).

Vapour-Phase Epitaxial Growth of Submicron GaAs Layers and High Resistivity Buffer Layers

Wang Yungchen and Zhu Yimin

(Tianjin Electronic Materials Research Institute)

Abstract

The process of the preparation of the double-layered epitaxial material used for 6 Ge and 12 Ge FET is described. In our present work high resistivity buffer layers of 3—5 μm thickness have been obtained as well as active layers which have a thickness of 0.2—0.30 μm , a concentration of $1—1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a mobility of 4500—4870 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. The electrical data of the layers with and without buffer layers are listed. The FET from such material has a noise factor of 2.8 dB and 3.5 dB, and a gain of 7—9 dB and 4.0 dB at 6 Ge and 12 Ge respectively.

Another method for the preparation of high resistivity buffer layers is also presented with AsCl_3 containing AsOCl and a short discussion given.